

Lichtreaktionen mit Carbonsäurederivaten, 7. Mitt.¹:

Über die photochemische Reduktion von Aroylbromiden zu aromatischen Aldehyden²

Von

Walter Silhan und Ulrich Schmidt*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 27. Mai 1971)

Photoreactions of Carboxylic Acid Derivatives VII: Photoreduction of Aroylbromides Forming Aldehydes

Reduction of aromatic acyl bromides in ethereal solution by illumination with the Hg-low pressure lamp (254 nm) leads to aromatic aldehydes in 60—80% yield. The reaction starts with photolysis of the acyl—halogen bond which proceeds with a quantum efficiency of approximately 0.25.

Aromatische Carbonsäurebromide werden durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm in äther. Lösung mit 60—80% Ausbeute zu aromatischen Aldehyden reduziert. Die Reaktion wird durch Photolyse der Acyl—Halogen-Bindung eingeleitet und läuft mit einer Quantenausbeute von etwa 0,25 ab.

Das Absorptionsmaximum ($n\rightarrow\pi^*$ -Übergang) aliphatischer Carbonsäurechloride und Carbonsäurebromide sowie aromatischer Carbonsäurebromide liegt zwischen 235 und 250 nm. Da die Energie von Licht dieser Wellenlänge (110—130 kcal/Einstein) erheblich größer ist als die Dissoziationsenergie der Acyl—Halogen-Bindung ($\text{CH}_3\text{CO} \sim \text{Cl} = 75$ kcal; $\text{PhCO} \sim \text{Br} = 57$ kcal)³, führt die Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 254 nm vielfach zu einer homolytischen Spaltung der Acyl—Halogen-Bindung⁴ und damit zur Bildung von Acyl-Radikalen

* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny mit herzlichen Grüßen gewidmet.

¹ 6. Mitt.: U. Schmidt, K. H. Kabitzke und K. Markau, Mh. Chem. **97**, 1000 (1966).

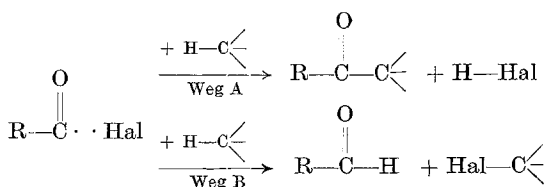
² Kurzmitteilung: U. Schmidt, Angew. Chem. **77**, 169 (1965); DBP 1235919 vom 21. Sept. 1967, E. Merck AG, Erf. U. Schmidt.

³ T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, Second Edition. London: Butterworth. 1958.

⁴ U. Schmidt und H. Egger, Radiation and Photochemistry of Carbonyl Halides in: S. Patai, The Chemistry of Carbonyl Halides. London-New York-Sydney-Toronto: Interscience. 1971.

und Halogenatomen. Die direkte Photolyse von Benzoylbromid und p-substituierten Benzoylbromiden in der Gasphase in Benzoylradikal und Bromatom wurde durch Ausfrieren und ESR-Nachweis der gebildeten Radikale bewiesen⁵.

Bei der Bestrahlung eines Acylhalogenids in einem Wasserstoffdonator läßt sich die Reaktionsfolge qualitativ aus den Dissoziationsenergien der zu öffnenden und zu schließenden Bindungen ableiten, soweit diese gemessen sind.



Weg A wird bei der Photolyse von aliphatischen Carbonsäurechloriden in Wasserstoffdonatoren beschriftet: Da die Dissoziationsenergie der H—Cl-Bindung (103 kcal)³ wesentlich größer ist als die einer Acyl—H-Bindung, wird Chlorwasserstoff gebildet und das entstehende C-Radikal kombiniert mit dem in unmittelbarer Nähe befindlichen Acylradikal zum Keton.

Die Dissoziationsenergien der Acyl—H- und der H—Br-Bindung (87 kcal)³ sind jedoch vergleichbar. Wird also ein Acyl—Brom-Radikalpaar in der Nähe einer C—H-Bindung nicht zu hoher Dissoziationsenergie gebildet, so konkurrieren beide Radikale um den Wasserstoff. Die Bestrahlungsreaktion von Säurebromiden, über die im Folgenden näher berichtet wird, kann also auch auf dem Weg B ablaufen und liefert dann Aldehyde.

Bei der Bestrahlung von Acetylbromid in Cumol erhielt man 25% Acetaldehyd und 2,3-Diphenyl-2,3-dimethylbutan (Dicumyl), was die radikalische Dehydrierung des Cumols unter Bildung eines Cumylradikals durch Acetylradikal und Bromatom beweist. In wesentlich besseren Ausbeuten bilden sich aromatische Aldehyde aus Aroylbromiden. Da das Absorptionsmaximum des Benzoylbromids bei 250 nm liegt, ist die Hg-Niederdrucklampe, die im UV-C praktisch monochromatisches Licht der Wellenlänge 254 nm emittiert, eine gut geeignete Lichtquelle. Ihr Nachteil besteht in der geringen Intensität der Strahlung. So beträgt die Lichtbogenlänge des für die Versuche verwendeten Strahlers bei nur etwa 6 Watt Emission (UV-C) schon 33 cm. Um zu tragbaren Reaktionszeiten zu kommen, verwendete man Reaktionsgefäße mit einer sehr großen, der Lampe zugewendeten Oberfläche und

⁵ U. Schmidt, K. H. Kabitzke und K. Markau, *Angew. Chem.* **77**, 378 (1965).

kleiner Schichtdicke der Lösung. Bei der Bestrahlung von Aroylbromiden in H-Donatoren wird stets auch Bromwasserstoff gebildet, der im Verein mit Aroylbromid das Substrat und das Reaktionsprodukt angreift. Auch um diese Dunkelreaktion gegenüber der Photoreaktion klein zu halten, ist eine möglichst kurze Bestrahlungsdauer erforderlich.

Ein geeigneter H-Donator ist Diäthyläther. Nach 20stündiger Bestrahlung von 0,05 Mol Benzoylbromid in 100 ml Diäthyläther wurde Benzaldehyd in einer Ausbeute von 80% isoliert. Auch substituierte Benzaldehyde erhielt man aus den entsprechenden Säurebromiden in vergleichbarer Ausbeute (vgl. Tab.). Da Carbonsäurebromide aus Carbonsäuren und Triphenylphosphindibromid leicht zugänglich sind⁶, kann die photochemische Reduktion in Spezialfällen auch von synthetischer Bedeutung sein.

Es genügt sogar, das Aroylbromid aus Aroylchlorid und Lithiumbromid im Bestrahlungsgefäß zu bilden. Die Reaktionslösung muß nur mehrmals geschüttelt werden, um das Lithiumbromid in Lösung zu bringen. Die Ausbeute an Benzaldehyd aus Benzoylchlorid betrug unter diesen Bedingungen 48% d. Th. und läßt sich in einer Umlaufapparatur noch erhöhen.

Tabelle 1. Aromatische Aldehyde durch 20stdg. Bestrahlung von aromatischen Carbonsäurebromiden (10 g) in Diäthyläther (90 ml) mit einer Hg-Niederdrucklampe (NN 15/44 der Quarz-lampengesellschaft Hanau; 6 Watt Emission im UV-C)

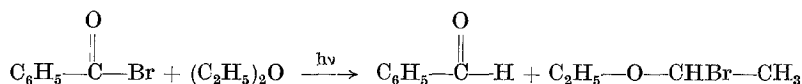
Aldehyd	Ausbeute * (%)
Benzaldehyd	80
o-Toluylaldehyd	64
m-Toluylaldehyd	70
p-Toluylaldehyd	64
o-Chlorbenzaldehyd	62
m-Chlorbenzaldehyd	58
p-Chlorbenzaldehyd	69

* Durch Destillation isoliert.

Wir nehmen an, daß der Äther durch das Bromatom substituiert wird, denn ein Dehydrierungsprodukt des Diäthyläthers wurde gas-chromatographisch nicht aufgefunden⁷:

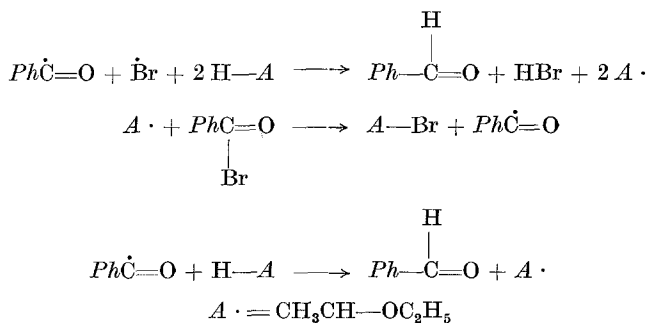
⁶ H. J. Bestmann und L. Mott, Ann. Chem. **693**, 132 (1966).

⁷ 2,3-Diäthoxybutan, das durch radikalische Dehydrierung des Diäthyläthers, gefolgt von der Rekombination der gebildeten Radikale entsteht, ließ sich unter den Produkten der Bestrahlung von Acetylchlorid in Diäthyläther in großer Menge nachweisen (A. Nikiforov und U. Schmidt, unveröffentlichte Ergebnisse).



Daneben wurden in kleinerer Menge Acetaldehyd und Benzoesäure-ester gaschromatographisch charakterisiert. Der erste bildet sich durch Hydrolyse des α -Bromäthers. Benzoesäureäthylester entsteht aus Benzoylbromid und Diäthyläther in einer durch den reichlich vorhandenen Bromwasserstoff katalysierten Reaktion auch ohne Licht- einwirkung. Der α -Bromäther muß vor der Destillation des Reaktions- produktes durch Schütteln mit Wasser zerstört werden, da er sonst in der Wärme beim Destillieren den Benzaldehyd wieder zum Benzoyl- bromid oxidiert.

Ein Reaktionsmechanismus entsprechend der unten formulierten Reaktionskette erscheint unwahrscheinlich angesichts der Quanten- ausbeute von 0,25 (bestimmt mit dem Kaliumferrioxalat-Actino- meter⁸).



Experimenteller Teil

Synthese der Aroylbromide

Die Aroylbromide wurden aus den entsprechenden Säuren mit Tri- phenylphosphindibromid in den folgenden Ausbeuten (% d. Th.) herge- stellt⁶:

Benzoylbromid	81	o-Chlorbenzoylbromid	80
o-Toluylbromid	71	m-Chlorbenzoylbromid	47
m-Toluylbromid	76	p-Chlorbenzoylbromid	72
p-Toluylbromid	60		

Bestrahlungs-Apparatur

Die Bestrahlungseinrichtung besteht aus einem 39 cm langen Quarzfinger mit Kern NS 45, der in eine entsprechende Glashülse mit seitlich angebrach-

⁸ C. G. Hatchard und C. A. Parker, Proc. Roy. Soc. (London) A **235**, 518 (1956).

tem Überdruckrohr gesteckt wird. Zwischen Quarz- und Glasrohr befindet sich die zu bestrahlende Lösung (100 ml). Das Glasrohr wird außen durch fließendes Wasser gekühlt. Die UV-Lampe (NN 15/44 der Quarzlampengesellschaft Hanau) steckt im Quarzfinger; die Temperatur der Lampenoberfläche soll 40° C betragen, um höchste Strahlungsintensität zu erreichen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift der Bestrahlung

Es wurden jeweils 10 g Aroylbromid mit absol. Diäthyläther auf 100 ml Gesamtvolumen gebracht und in der oben beschriebenen Apparatur 20 Stdn. unter Wasserkühlung (die Temperatur der Reaktionslösung betrug 18° C) bestrahlt. Der Quarzfinger wurde zweimal von geringen bräunlichen Abscheidungen befreit. Anschließend wird die Reaktionslösung mit 100 ml 10proz. wäßr. K_2CO_3 -Lösung im Scheidetrichter kurz geschüttelt und mit Wasser gewaschen. Die äther. Lösung wird mit Na_2SO_4 getrocknet, der Äther am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Kugelrohr bei etwa 12 Torr destilliert.